ANALITIKAI KÉMIA

A robbanóanyagok világa

LAPAT ATTILA

Harmadik rész

Robbanóanyagok analitikai vizsgálata

A cikk második részében bemutatott robbanóanyagok robbanási jellemzőinek mérésére speciális fizikai-kémiai módszereket dolgoztak ki. Ezek alkalmasak például adetonációsebesség, robbanási nyomás, és hőmérséklet mérésére, az érzékenység, a brizancia meghatározására. Alkalmazásuk szempontjából e tulajdonságok ismerete nagyon fontos. Számos esetben azonban fontos az is, hogy egy adott környezetben található-e egyáltalán robbanóanyag, és ha igen, milyen típusú, mekkora mennyiségben.

Robbanóanyagok analitikai vizsgálatának területei

Az ipar különböző területein, a környezetés egészségvédelemi tevékenységekben, az igazságügyi szakértői munka során gyakran válik szükségessé robbanóanyag-analízis. Így például robbanóanyag-gyártáskor minőségellenőrzési célból szükség van az egyes technológiai lépések termékeinek, valamint a végtermék előírt összetételének a meghatározására. Robbanóanyagok tárolása idején meghatározott időközönként ellenőrizni kell a tisztaságot, az állandó összetételt. Ez azért fontos, mert a bekövetkezett változások nagymértékben befolyásolhatják a stabilitást, az érzékenységet és más robbanási tulajdonságokat.

Régi, fel nem használt robbanóanyagok, lőszerek megsemmisítésekor, próbarobbantások alkalmával, a gyártás során a talajba, vizekbe robbanóanyag-szennyeződés kerül. Egészségkárosító hatásuk miatt ezek mennyiségének mérése fontos feladat. Azoknak az embereknek a vérében, vizeletében, akik fokozottan ki vannak téve a mérgezés veszélyének, a robbanóanyag felszívódását folyamatosan ellenőrizni kell.

A robbanóanyagokkal elkövetett bûncselekményektől függően, amelyekben a nyomozószervek kérik a szakértő közremûködését, különféle szituációk fordulhatnak elő. Ilyenek például a nyomozati munka során lefoglalt robbanóanyag-gyanús anyag kémiai szerkezetének meghatározása; a vizsgálatra átadott különböző tárgyak (pl.ruházat) felületén esetlegesen jelen lévő nyomok azonosítása; a robbantásos bûncselekményekben alkalmazott robbanóanyag(ok) azonosítása a helyszíni maradványokból; a rejtett robbanóanyagok jelenlétének kimutatása.

Az esetek egy részében ismert anyagok mennyiségi (kvantitatív) elemzésére van szükség, hiszen százalékos összetételt kell megállapítani, illetve adott határértékhez kell viszonyítani a szennyeződés mértékét. Az igazságügyi vegyész szakértői tevékenység során általában minőségi (kvalitatív) vizsgálat, a jelen lévő ismeretlen vegyület kémiai szerkezetének azonosítása, meghatározása a kívánalom, vagy csak annak a jelzése, hogy az adott térben valamilyen robbanóanyagnyom jelen van-e.

A laboratóriumi gyakorlatban, a kémiai analitikában általában is használatos módszereket (például a kromatográfia vagy a spektrometria), illetve eszközöket alkalmaznak. Vannak azonban speciális berendezések, eljárások, amelyeket kifejezetten robbanóanyagok vizsgálatára fejlesztettek ki. Egészen különleges kategóriát képeznek a nem laboratóriumi körülmények között (pl. repülőtereken, határátkelőhelyeken, terepen) alkalmazott robbanóanyagdetektorok. Ezek különböző nagy laboratóriumi mûszerek (gázkromatográfok, ionmobilitás-spektrométerek) kicsinyített, hordozható

változatai. Ilyen értelemben célszerû a vizsgálati módszereket, eszközöket laboratóriumi és nem laboratóriumi körülmények közötti alkalmazás alapján áttekinteni.

Laboratóriumi analitikai módszerek

Robbanóanyagok azonosítására a kémiai analitikában használatos technikák, eljárások széles köre alkalmazható:

-klasszikus kémiai analitikai módszerek, amelyek színreakciókon alapulnak;

-kromatográfiás módszerek, elsősorban vékonyréteg-kromatográfia (TLC), gázkromatográfia (GC), nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC), ionkromatográfia (IC);

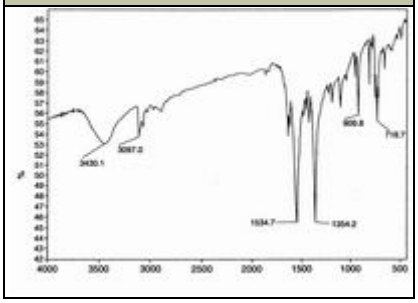
-spektrometriás módszerek, főként infravörös spektroszkópia (IR), ezen belül is a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), tömegspektrometria (MS), ritkábban az ultraibolya (UV) és látható (VIS) spektroszkópia, a magmágneses rezonancia (NMR) spektrometria;

-kromatográfiás és spektrometriás módszerek összekapcsolása, főként gázkromatográfia

- tömegspektrometria (GC/MS) és nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia

- tömegspektrometria (HPLC/MS).

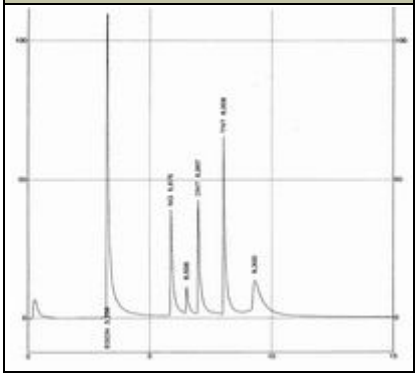
1. ábra. A TNT infravörös spektruma



Az ismeretlen robbanóanyag-vegyületek azonosításának alapja (mint általában az analitikai kémiában) a lehetőség szerinti minél több módszer alkalmazásával nyert kromatogramoknak, spektrumoknak az ismertekkel (standard) való összehasonlító értékelése, elemzése (1-2. ábra).

Az igazságügyi vegyész szakértői tevékenység során elsősorban a robbantásos bûncselekmények helyszínén fellelhető fel nem robbant robbanóanyag-maradványok azonosításának óriási jelentősége van a nyomozás szempontjából, ugyanakkor rendkívül nehéz analitikai probléma elé állítja a szakértőt. Ez elsősorban az igen kis vizsgálati anyagmennyiségekből adódik (általában a mérésre előkészített oldatok koncentrációja robbanóanyagra nézve 10-6-10-9 g/ml), valamint a jóval nagyobb mennyiségben jelenlévő szennyező anyagok (olaj, festék stb.) zavaró hatásából. Ebből következik, hogy a laboratóriumi mûszeres és nem mûszeres méréseket igen alapos mintaelőkészítési procedúrának kell megelőznie. Itt főként az oldószeres extrakciót követő mechanikai tisztítási lépések után szilárd fázisú extrakció (SFE) és szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) alkalmazására kerül sor.

2. ábra. Robbanóanyag-keverék GC-CLND kromatogramja



Nézzük meg, hogy az említett analitikai módszereknek milyen szerep jut a robbanóanyagok azonosításában (elsősorban a robbanóanyag-maradványok elemzése esetében).

A kromatográfia elvét megvalósító mérőberendezések használata teljesen általános a szakértői laboratóriumokban, különböző vegyületek azonosítására különösen, ha többféle kromatográfiás módszer is rendelkezésre áll (TLC, GC, HPLC). Bár a kromatográfiás módszereket alapvetően vegyületek elválasztására fejlesztették ki, de egyesítve az elválasztott komponensek specifikus detektálási rendszerével, viszonylag biztos azonosítási módszerré vált. (Pl. bizonyos színreakciók alkalmazása a TLC-ben a rétegen lévő foltok láthatóvá tételére, elektronbefogásos detektálás (ECD) bevezetése a GC-ben, valamint a termikus energia analizátor,

más néven a kemilumineszcens nitrogén detektor (CLND) kiterjedt alkalmazása a GC-ben, illetve újabban a HPLC-ben is.)

Általában igaz, hogy ezek a detektálási módok a robbanóanyagok egyes csoportjaira specifikusak, nem az egyedi vegyületre. Így a TLC lapokon megfuttatott robbanóanyag- vegyületek foltjainak láthatóvá tételére alkalmazott Griess-reagens specifikus színreakciót ad nitrát-észterekre, nitraminokra (alkalikus kezelés után), de a vegyületcsoportokon belül nem alkalmas az egyes vegyületek megkülönböztetésére (pl.glicerin-trinitrátot a pentaeritrit-tetranitráttól). Hasonlóan a CLND-detektálás is rendkívül specifikus nitro és nitroso vegyületekre (akísérleti körülményektől függően), de az egyes robbanóanyag-vegyületeket csak a retenciós idők alapján tudjuk azonosítani. Bár a kromatográfia retenciós adatainak és a vegyületcsoport-specifikus detektorok alkalmazásának a kombinációja növeli a robbanóanyagok azonosításának megbízhatóságát, mégsem tekinthető abszolút biztosnak.

Spektrometriás módszerekkel (FTIR, MS) jóval közvetlenebb információkat kapunk a robbanóanyag-molekula szerkezetéről, mint a kromatográfiában. Emiatt alkalmazásuk - mint szerkezetazonosító módszerek - az azonosítás folyamatában elengedhetetlen. Azonban mindkét technika tiszta vizsgálati anyagok létét követeli meg, de a gyakorlatban általában robbanóanyagok és egyéb anyagok keverékével állunk szemben, ami a komponensek szétválasztását igényli a spektrometriás analízist megelőzően.

Ezt valósítja meg leghatékonyabban a GC/MS technika, amit kiterjedten alkalmaznak a nyomanalitika sok más területén. A robbantás utáni robbanóanyag-maradványok vizsgálata során a tömegspektrometriának több előnye is van az infravörös spektrometriával szemben. Egyrészt a GC/MS technológiailag jóval kidolgozottabb, mint a GC/IR, másrészt több nagyságrenddel érzékenyebb is, aminek nagy jelentősége van a kis anyagmennyiségeket figyelembe véve.

Robbanóanyagok kimutatása külső helyszínen

A rejtett, szemmel nem érzékelhető robbanóanyag detektálása nem laboratóriumi körülmények között napjainkban a világ szinte minden táján igen fontos, érzékeny, speciális eszközöket igénylő feladat. Robbantások bekövetkeztekor a helyszínen alkalmazható, mobilizálható detektorok segítségével felderíthető az el nem robbant robbanóanyagnyomok elhelyezkedése. Ezáltal az anyagmaradványok egy részének összegyûjtése célirányossá tehető, ami elősegítheti az eredeti robbanóanyag kémiai szerkezetének meghatározására irányuló laboratóriumi vizsgálatok eredményességét. A különböző típusú robbanóanyag-detektorokat azonban elsősorban a terrorcselekmények által leginkább fenyegetett objektumok (területek) ellenőrzésére fejlesztették ki és alkalmazzák repülőterek (csomagellenőrzési helyek), országhatárok, kormányépületek, ipari létesítmények, postai szolgálatok adott pontjain.

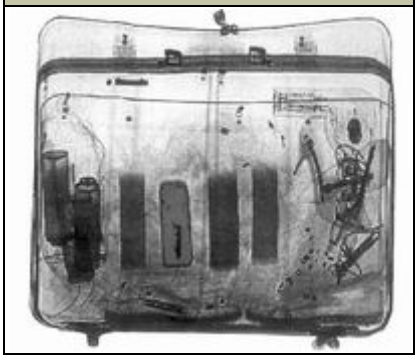
Ezekben az esetekben a robbanóanyag, robbanóanyagnyomok jelenlétének érzékelése a cél, a vegyületek azonosítása további laboratóriumi vizsgálatokat igényel. Mûködésük alapelvét tekintve a robbanóanyagdetektoroknak két fő típusa van: a robbanóanyag tömegének, valamint az anyagból az adott térbe kipárolgó részecskék detektálásán alapuló mûszerek.

A robbanóanyag tömegét érzékelő módszerek, eszközök. A robbanóanyag-detektorok családja különféle ionizáló (neutron, gamma, röntgen) és nem ionizáló (mikrohullám) sugárzás, valamint a vizsgálandó tárgy (jelen esetben valamilyen robbanóanyag) atomjai közti kölcsönhatás révén érzékelik egy adott tömeg felett a vizsgálandó térben a robbanóanyagot. Tekintve, hogy az illegálisan szállított robbanóanyagokat a legváltozatosabb módon rejthetik táskába, csomagokba, körülvéve nagyobb mennyiségû, a köznapi életben használt egyéb anyaggal, az elektromágneses sugarak megfelelő mélységig történő behatolása előfeltétele a sikeres vizsgálatoknak.

Két alapvető fizikai jelenség valósul meg a robbanóanyag tömegérzékelésére kifejlesztett, már a gyakorlatban is jól mûködő berendezésekben: a robbanóanyag-vegyületet alkotó atomok, elsősorban a nitrogén atommagjainak és adott energiájú neutron-, illetve g-sugárzásnak a kölcsönhatása (reakciója), valamint a röntgensugárzás abszorpciója.

Az első csoportba tartozó készülékek (típustól függően) a termikusneutron-analízis, a gyorsneutron-analízis, a g-sugárzás magrezonancia abszorpciója alapján határoznak meg nitrogénelosztást adott térben, melyből - persze egyszerûsítve - következtetni lehet robbanóanyag jelenlétére.

3. ábra. C-4 plasztikus robbanóanyag megjelenítése korszerû röntgenberendezéssel



A másik csoportba sorolhatóak a hagyományos röntgenkészülékek továbbfejlesztéseként megjelent, az egyszerre két, illetve többenergiájú röntgensugarakat produkáló berendezések. Ezen az elven a nagy röntgenabszorbensnek számító fémek mellett nagyobb sûrûségû szerves vegyületek (például a robbanóanyagok) képe is láthatóvá válik (3. ábra). A röntgenkészülékek még fejlettebb változatai az orvosi gyakorlatban már régen bevezetett komputertomográfiás (CT) berendezések, amelyek hatékonyan alkalmazhatók rejtett robbanóanyagok felismerésére is.

A mûszerek mûködésének alapelvéül szolgáló fizikai jelenségek, elvek kihasználásában rejlő lehetőségek mellett természetesen a számítástechnika, a képfeldolgozás rohamos fejlődése is nagymértékben hozzájárult e berendezések tökéletesedéséhez. Szinte napról napra új termék jelenik meg a piacon.

A jövőt illetően, elsősorban az Amerikai Egyesült Államokban, nagy energiát fordítanak a nem ionizáló sugárzást alkalmazó robbanóanyag-detektorok kifejlesztésére az egészségvédelmi szempontok miatt. Ilyen lehet pl. a kémiai analitikában jól ismert magmágneses rezonancia (NMR) spektrométerek detektorként való alkalmazása, ahol a mikrohullámok és az atommag kölcsönhatása képezi a mérés alapját.

Robbanóanyag-kipárolgást érzékelő detektorok. Ezek a készülékek a robbanóanyagokból kipárolgó, gőzállapotban, nyomokban jelenlévő vagy pedig szilárd felületeken adszorbeálódott részecskék kimutatására alkalmasak. A detektorok a kémiai analitika egyes mérőmûszereinek az adott helyszíni feladatok végrehajtásához kifejlesztett hordozható változatai. A gyakorlatban a gázkromatográfián alapuló detektorok, az ionmobilitás-spektrometrián (IMS) alapuló detektorok, valamint a gázkromatográfia és az ionmobilitás-spektrometria összekapcsolásán alapuló detektorok terjedtek el.

A robbanóanyagok kipárolgó részecskéit érzékelő detektorokkal szemben fontos elvárás a gyors elemzési idő (pl. repülőtereken nagy számú csomagot kell átvizsgálni rövid idő alatt), a nagy érzékenység (tekintettel általában a robbanóanyagok alacsony tenziójára), valamint a szelektivitás (a nagyobb koncentrációban levő egyéb anyagok zavarhatják a mérést).

A gázkromatográfiában az elválasztási lépés viszonylag hosszú időt vesz igénybe, amit az ilyen elven mûködő detektorok kialakításánál nagyon rövid elválasztó egység (kolonna), nagy gázáram, gyors felfûtési program alkalmazásával csökkentenek töredékére. Ez természetesen a szelektivitás rovására megy. Ezekben a készülékekben szinte kivétel nélkül elektronbefogásos detektort (ECD) és kemilumineszcens nitrogéndetektort (CLND) építenek be. Utóbbi nagy előnye, hogy csak nitrogéntartalmú vegyületek (pl. a robbanóanyagok) érzékelésére alkalmas, mely a berendezések szelektivitását, ezáltal az érzékenységét is nagymértékben növeli.

4. ábra. Ionmobilitás-spektrometria elvén mûködő berendezés

Az ionmobilitás-spektrometria elvén mûködő készülékeket (4. ábra) a nagy érzékenység jellemzi. Ez azonban nem mindig elônyös, hiszen a nem robbanóanyag-vegyületek (amelyek közül az elektronegatív molekularészeket tartalmazók) gyakran adnak hasonló ionmobilitás-spektrumot, mint a robbanóanyag-molekulák, ami téves jelzésekhez vezethet.

A készülékben lévő kisméretû áramlási cső sok esetben nem tesz lehetővé hatékony elválasztást robbanóanyag és esetlegesen jelenlévő, hasonlóan viselkedő egyéb vegyület között. Ezt a problémát próbálják kiküszöbölni a legújabb készülékekben, ahol az ionmobilitás-spektrométer klasszikus detektorként szerepel a szeparációs egység, jelen esetben gázkromatográf után (5. ábra).

5. ábra. Gázkromatográfhoz kapcsolt ionmobilitás-spektrométer

A legújabb fejlesztések a tömegspektometria, ezen belül is az atmoszferikus ionizációt (API) megvalósító tandem tömegspektrometria (MS/MS) alkalmazásának irányába mutatnak.

IRODALOM

Yinon, J.; Zitrin, S.: Modern Methods and Applications of Explosives, John Wiley and Sons, Ltd. Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, 1993

Kolla, Peter: Detecting Hidden Explosives, Analytical Chemistry, Vol. 67, No. 5. 184A-189A, 1995

Lapat Attila: Mûszeres analitikai módszerek alkalmazása robbanóanyagok azonosítására, detektálására I., Mûszerügyi és Méréstechnikai Közlemények, 31. évf. 56. szám, 1995

Lapat Attila: Mûszeres analitikai módszerek alkalmazása robbanóanyagok azonosítására, detektálására II., Mûszerügyi és Méréstechnikai Közlemények, 31. évf. 57.szám, 1995

Zitrin, S.: Analysis of Explosives by Infrared Spectrometry and Mass Spectrometry, Forensic Investigation of Explosion, Edited by Beveridge, A., Taylor and Francis Ltd., London, 1998